

# 活性聚合中的单体链转移反应\*

颜德岳

(上海化工学院)

## 摘 要

本文分别根据 Nanda、Peebles 以及 Бреслер 的反应动力学方程,重新处理了活性聚合反应中的单体链转移问题。求得的分子量分布函数比前人的公式大为简化,便于数值计算。对于近年文献上提出的官能度分布和平均官能度问题,我们也就本文所涉及的反应体系作了理论上的探讨。

Бреслер 等<sup>[1]</sup>最先用非稳态法研究了单体链转移反应对阴离子聚合物分子量分布的影响。他们假定:在单体链转移反应中重新生成的活性中心具有与引发剂相同的反应活性。与此不同, Kyner 等<sup>[2]</sup>则认为:活性链与单体进行链转移反应的结果,生成了死的聚合物分子和活性一聚体,后者的反应活性与引发剂不同,而与其它活性链相同。显然, Kyner 等<sup>[2]</sup>的反应机构更为合理,但只求出了活性链的分子量分布函数,没有解决体系中死的聚合物的分子量分布问题。稍后, Nanda<sup>[3]</sup>采用大体上与 Kyner 相同的反应机构,重新处理了这个问题,进一步推导了死聚物的分子量分布函数。然而得到的结果过于复杂, Nanda 等<sup>[3-5]</sup>又用“理想统计处理”方法和稳态法求得了上述分子量分布函数的近似解。Nanda 等<sup>[6]</sup>亦曾将复杂公式化简,但其结果是不正确的。此外,亦有不少研究者<sup>[7-10]</sup>用不同的方法对瞬时引发或单体浓度不变等特殊情况作了一些处理,但得到的结果往往相互不同,莫衷一是。在本文中,我们主要根据 Nanda<sup>[3]</sup>的反应动力学方程,重新研究了活性聚合中的单体链转移问题,求得的分子量分布函数比前人的公式大为简化,便于进行数值计算,又是有关反应动力学微分方程的严格解。并通过理论分析澄清了前人的一些错误,并求得了本文所处理反应体系的官能度分布和平均官能度公式。最后,重新求解 Peebles<sup>[9]</sup>和 Бреслер<sup>[1]</sup>的反应动力学方程,简化了分子量分布函数,求出了相应的数均与重均聚合度。

## 一、反应动力学方程

单体链转移反应并不影响体系中活性链的浓度。因此,沿用 Pepper<sup>[12]</sup>的先例,仍然称有单体链转移,但没有链终止过程的聚合反应为活性聚合反应。若令  $I_0$  和  $M_0$  分别代表引发剂和单体的有效投料浓度,  $I$  和  $M$  分别为反应过程中引发剂和单体的残余浓度;再令  $N_n^*$  和  $N_n'$  分别代表在反应中生成的聚合度为  $n$  的活性链的浓度和死的  $n$  聚体的浓

\* 曾在中国化学会 1978 年高分子物理交流会上宣读,本刊于 1978 年 11 月 1 日收到。

度, 则 Nanda<sup>[3]</sup> 的反应动力学微分方程如下:

$$dI/dt = -k_t MI \quad (1)$$

$$dN_1^*/dt = k_t MI + k_t M \sum_{n>1} N_n^* - k_p MN_1^* - k_t MN_1^* \quad (2)$$

$$dN_n^*/dt = k_p MN_{n-1}^* - k_p MN_n^* - k_t MN_n^* \quad (3)$$

$$dN'_n/dt = k_t MN_n^* \quad (4)$$

$$dM/dt = -k_t MI - (k_p + k_t) M \sum_{n>1} N_n^* \quad (5)$$

上列微分方程满足下面的初始条件:  $I|_{t=0} = I_0$ ,  $M|_{t=0} = M_0$ ,  $N_n^*|_{t=0} = N'_n|_{t=0} = 0$ 。为了求解的方便, 进行下述变数变换, 令:

$$\alpha = \int_0^t k_p M dt$$

即  $d\alpha/dt = k_p M \quad (6)$

显然,  $\alpha|_{t=0} = 0$ 。将(1)–(5)诸式除以(6), 并令:

$$k_t/k_p = a$$

$$k_t/k_p = b$$

然后把  $\frac{d}{d\alpha}$  表示成算子  $D$ , 就可得到:

$$[D + a]I = 0 \quad (7)$$

$$[D + (1 + b)]N_1^* = (a - b)I + bI_0 \quad (8)$$

$$[D + (1 + b)]N_n^* = N_{n-1}^* \quad (9)$$

$$DN'_n = bN_n^* \quad (10)$$

$$DM = (1 + b - a)I - (1 + b)I_0 \quad (11)$$

初始条件变换为:  $I|_{\alpha=0} = I_0$ ,  $M|_{\alpha=0} = M_0$ ,  $N_n^*|_{\alpha=0} = N'_n|_{\alpha=0} = 0$ 。  $D$  为线性微分算子。显然,  $D, D^2, \dots, D^n$  及算子  $D$  的多项式  $\phi(D)$  都是线性算子,  $\frac{1}{\phi(D)}$  则是  $\phi(D)$  的逆算子。利用线性微分算子的技巧, 方程(7)–(11)不难求解。

## 二、分子量分布函数

解齐次方程(7), 得到:

$$I = I_0 e^{-a\alpha} \quad (12)$$

由(8)可得:

$$N_1^* = I_0 \left\{ \frac{b}{1+b} (1 - e^{-(1+b)\alpha}) + \frac{(a-b)e^{-a\alpha}}{1+b-a} (1 - e^{-(1+b-a)\alpha}) \right\} \quad (13)$$

从(9)得到  $N_n^*$  的递推公式为:

$$N_n^* = \frac{1}{[D + (1 + b)]^{n-1}} N_1^* + \sum_{i=0}^{n-2} \frac{1}{[D + (1 + b)]^i} c_{n-i} e^{-(1+b)\alpha} \quad (14)$$

上式中的  $c_{n-i}$  为待定常数。将(13)代入(14), 并根据初始条件定出  $c_{n-i}$ , 就可得到:

$$N_n^* = \frac{I_0 b}{(1+b)^n} \left\{ 1 - \sum_{i=0}^{n-1} \frac{[(1+b)\alpha]^i e^{-(1+b)\alpha}}{i!} \right\} +$$

$$+ \frac{I_0(a-b)e^{-a\alpha}}{(1+b-a)^n} \left\{ 1 - \sum_{i=0}^{n-1} \frac{[(1+b-a)\alpha]^i e^{-(1+b-a)\alpha}}{i!} \right\} \quad (15)$$

上式显然可以化为:

$$N_n^* = I_0 e^{-(1+b)\alpha} \left\{ \frac{b}{(1+b)^n} \sum_{i=n}^{\infty} \frac{[(1+b)\alpha]^i}{i!} + \frac{a-b}{(1+b-a)^n} \sum_{i=n}^{\infty} \frac{[(1+b-a)\alpha]^i}{i!} \right\} \quad (15a)$$

此式还可进一步写成下面的形式:

$$N_n^* = \frac{I_0 b}{(1+b)^n} \Gamma_{(1+b)\alpha}(n) + \frac{I_0(a-b)e^{-a\alpha}}{(1+b-a)^n} \Gamma_{(1+b-a)\alpha}(n) \quad (15b)$$

式中  $\Gamma_{(1+b)\alpha}(n)$  及  $\Gamma_{(1+b-a)\alpha}(n)$  为不完全 Gamma 函数, 其表达式如下:

$$\Gamma_{(1+b)\alpha}(n) = \frac{1}{(n-1)!} \int_0^a [(1+b)\alpha]^{n-1} e^{-(1+b)\alpha} d[(1+b)\alpha] \quad (16)$$

$\Gamma_{(1+b-a)\alpha}(n)$  可依此类推。上面 (15)、(15a)、(15b) 三式都是体系中活性链的分子量分布函数, 因为在后面的进一步处理和讨论中要分别用到这三个公式, 所以一一列出。

将 (15) 代入 (10), 积分后可得:

$$N'_n = I_0 b e^{-(1+b)\alpha} \left\{ \frac{1}{(1+b)^n} \left[ b \left( \alpha - \frac{n}{1+b} \right) + 1 - \frac{b}{a} \right] \sum_{i=n}^{\infty} \frac{[(1+b)\alpha]^i}{i!} - \frac{a-b}{a(1+b-a)^n} \sum_{i=n}^{\infty} \frac{[(1+b-a)\alpha]^i}{i!} + \frac{nb\alpha^n}{(1+b)n!} \right\} \quad (17)$$

或

$$N'_n = I_0 b \left\{ \left[ b \left( \alpha - \frac{n}{1+b} \right) + 1 - \frac{b}{a} \right] (1+b)^{-n} \Gamma_{(1+b)\alpha}(n) - \frac{(a-b)e^{-a\alpha}}{a(1+b-a)^n} \Gamma_{(1+b-a)\alpha}(n) + \frac{nb\alpha^n e^{-(1+b)\alpha}}{(1+b)n!} \right\} \quad (17a)$$

(17) 或 (17a) 是体系中死的聚合物的分子量分布函数。若令  $N_n$  代表体系中所有  $n$  聚体的浓度, 也就是:

$$N_n = N_n^* + N'_n \quad (18)$$

则

$$N_n = I_0 e^{-(1+b)\alpha} \left\{ \frac{b}{(1+b)^n} \left[ b \left( \alpha - \frac{n}{1+b} \right) + 2 - \frac{b}{a} \right] \sum_{i=n}^{\infty} \frac{[(1+b)\alpha]^i}{i!} + \frac{(a-b)^2}{a(1+b-a)^n} \sum_{i=n}^{\infty} \frac{[(1+b-a)\alpha]^i}{i!} + \frac{nb^2\alpha^n}{(1+b)n!} \right\} \quad (19)$$

或

$$N_n = I_0 \left\{ \frac{b}{(1+b)^n} \left[ b \left( \alpha - \frac{n}{1+b} \right) + 2 - \frac{b}{a} \right] \Gamma_{(1+b)\alpha}(n) + \frac{(a-b)^2 e^{-a\alpha}}{a(1+b-a)^n} \Gamma_{(1+b-a)\alpha}(n) + \frac{nb^2\alpha^n e^{-(1+b)\alpha}}{(1+b)n!} \right\} \quad (19a)$$

因为不完全 Gamma 函数的数值可以查表<sup>[13]</sup>, 或作近似计算, 故利用上面得到的公式来进行实际计算并不困难。若将这一反应的产物按照 Law<sup>[11]</sup> 的方法进行官能度分级, 然后再将官能度不同的级分分别进行分子量分级, 就可得到活性链和死聚物的实验分布。如果把合成的聚合物直接进行 GPC 分子量分级, 而事先不把不同官能度的组分分开, 那末

就可测定反应中生成的全部聚合物的实验分布。所以  $N_n^*$ 、 $N_n'$  和  $N_n$  的表达式都有其实际意义。

### 三、平均聚合度

通过分子量分布函数的积分形式可以方便地求得活性链的各级统计矩数<sup>[24]</sup>。由 (15 b) 可以得到下式:

$$\begin{aligned} \sum_{n=1}^{\infty} n^i N_n^* &= I_0 b \int_0^a e^{-(1+b)\alpha} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{n^i \alpha^{n-1}}{(n-1)!} d\alpha \\ &+ I_0 (a-b) e^{-a\alpha} \int_0^a e^{-(1+b-a)\alpha} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{n^i \alpha^{n-1}}{(n-1)!} d\alpha \end{aligned} \quad (20)$$

式中  $i = 0, 1, 2$ 。由 (20) 就可求得活性链的各级统计矩数:

$$\sum_{n=1}^{\infty} N_n^* = I_0 (1 - e^{-a\alpha}) \quad (21)$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} n N_n^* = \frac{I_0}{b(a-b)} \{a(1 - e^{-b\alpha}) - b(1 + b - a)(1 - e^{-a\alpha})\} \quad (22)$$

$$\begin{aligned} \sum_{n=1}^{\infty} n^2 N_n^* &= \frac{I_0}{b(a-b)} \left\{ \left[ \frac{2b}{a-b} + b(a-b-3) \right] (1 - e^{-a\alpha}) - 2a\alpha e^{-b\alpha} \right. \\ &\left. + \left[ 3a + \frac{2a(a-2b)}{b(a-b)} \right] (1 - e^{-b\alpha}) \right\} \end{aligned} \quad (23)$$

计算死的聚合物的统计矩数时,采用下面的方法<sup>[2]</sup>更为方便:由 (10) 式可得

$$\sum_{n=1}^{\infty} n^i N_n' = b \int \sum_{n=1}^{\infty} n^i N_n^* d\alpha + c \quad (24)$$

将  $i = 0, 1, 2$  分别代入上式,再求出右端的积分,并根据初始条件定出积分常数  $c$ ,就可求得:

$$\sum_{n=1}^{\infty} N_n' = \frac{I_0 b}{a} \{a\alpha - (1 - e^{-a\alpha})\} \quad (25)$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} n N_n' = \frac{I_0}{a-b} \left\{ (a-b)(1+b)\alpha - \frac{a}{b}(1 - e^{-b\alpha}) + \frac{b}{a}(1+b-a)(1 - e^{-a\alpha}) \right\} \quad (26)$$

$$\begin{aligned} \sum_{n=1}^{\infty} n^2 N_n' &= \frac{I_0}{a-b} \left\{ \left[ \frac{2(a-b)}{b} + (a-b)(3+b) \right] \alpha - \frac{1}{a} \left[ \frac{2b}{a-b} - b(a \right. \right. \\ &\left. \left. - b - 3) \right] (1 - e^{-a\alpha}) + \frac{2a}{b} \alpha e^{-b\alpha} - \frac{1}{b} \left[ 3a + \frac{2a(2a-3b)}{b(a-b)} \right] (1 - e^{-b\alpha}) \right\} \end{aligned} \quad (27)$$

于是:

$$\sum_{n=1}^{\infty} N_n = \frac{I_0}{a} \{ab\alpha + (a-b)(1 - e^{-a\alpha})\} \quad (28)$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} n N_n = \frac{I_0}{a} \{a(1+b)\alpha - (1+b-a)(1 - e^{-a\alpha})\} \quad (29)$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} n^2 N_n = \frac{I_0}{a} \left\{ \left[ \frac{2a}{b} + a(3+b) \right] \alpha - \frac{2a^2}{b^2(a-b)} (1 - e^{-b\alpha}) \right. \\ \left. + \left[ \frac{2}{a-b} + \frac{1-a}{a-b} (a-b-3) \right] (1 - e^{-a\alpha}) \right\} \quad (30)$$

由(28)、(29)、(30)就可求得全部反应产物的数均和重均聚合度为:

$$\bar{P}_n = \frac{a(1+b)\alpha - (1+b-a)(1 - e^{-a\alpha})}{ab\alpha + (a-b)(1 - e^{-a\alpha})} \quad (31)$$

$$\bar{P}_w = \{ ab(a-b)[2 + b(3+b)]\alpha - 2a^2(1 - e^{-b\alpha}) + b^2[2 + (a-b)(a-b - 3)](1 - e^{-a\alpha}) \} / \{ (a-b)b^2[a(1+b)\alpha - (1+b-a)(1 - e^{-a\alpha})] \} \quad (32)$$

同理还可求得活性链和死聚物的数均和重均聚合度,这里不一一列举。

#### 四、官能度分布和平均官能度

按照 Law<sup>[11]</sup> 的定义,官能度分布是在多官能团聚合物中零官能团、单官能团、双官能团等聚合物组分分别在全部聚合物中所占的克分子分数。在本文所处理的聚合反应体系

中存在无官能团和单官能团两种聚合物分子,其浓度分别为:  $\sum_{n=1}^{\infty} N'_n$  和  $\sum_{n=1}^{\infty} N_n^*$ 。显然,

(25) 和 (21) 就是这个反应体系的官能度分布公式,只要将它们归一化,就可得到 Law 所定义的官能度分布函数。单官能团和无官能团聚合物的克分子分数分别如下:

$$f_n^* = \frac{\sum_{n=1}^{\infty} N_n^*}{\sum_{n=1}^{\infty} N_n^* + \sum_{n=1}^{\infty} N'_n} = \frac{a(1 - e^{-a\alpha})}{(a-b)(1 - e^{-a\alpha}) + ab\alpha} \quad (33)$$

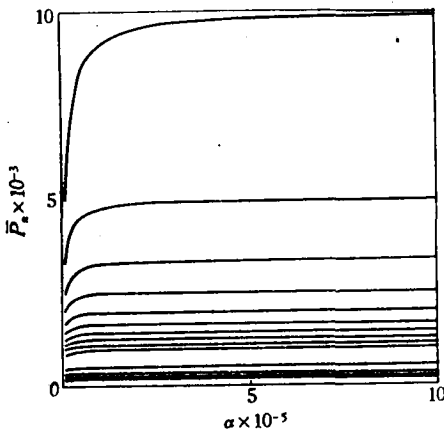


图1 数均聚合度与  $\alpha$  的关系,  $a = 0.5$ , 图中曲线自上而下:  $b = 0.0001, 0.0002, 0.0003, 0.0004, 0.0005, 0.0006, 0.0007, 0.0008, 0.0009, 0.001, 0.002, 0.003, 0.004, 0.005$

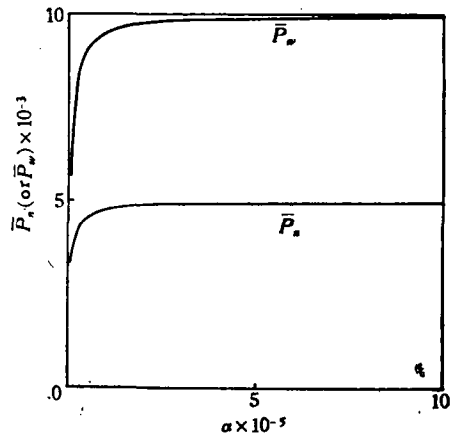


图2 重均聚合度和数均聚合度的比较,  $a = 0.5, b = 2 \times 10^{-4}$

表 1 平均聚合度、多分散系数、官能度分布和平均官能度与  $\alpha$  的关系,  $\alpha = 0.5$ 

$b$	$\alpha$	$\bar{P}_n$	$\bar{P}_w$	$\bar{P}_w/\bar{P}_n$	$f$	$f_0$
$1 \times 10^{-4}$	1	1.541	1.946	1.262	0.9999	1.0000
	3	2.861	3.747	1.310	0.9998	0.9999
	5	4.446	5.573	1.254	0.9997	0.9998
	7	6.215	7.746	1.198	0.9995	0.9997
	10	9.061	10.32	1.139	0.9992	0.9995
	30	28.92	30.08	1.040	0.9972	0.9985
	50	48.11	49.98	1.025	0.9952	0.9976
	70	68.54	69.88	1.020	0.9932	0.9966
	$1 \times 10^2$	98.05	99.70	1.017	0.9903	0.9951
	$3 \times 10^2$	$2.904 \times 10^2$	$2.971 \times 10^2$	1.023	0.9711	0.9852
	$5 \times 10^2$	$4.754 \times 10^2$	$4.918 \times 10^2$	1.035	0.9526	0.9755
	$7 \times 10^2$	$6.535 \times 10^2$	$6.840 \times 10^2$	1.047	0.9348	0.9659
	$1 \times 10^3$	$9.084 \times 10^2$	$9.676 \times 10^2$	1.065	0.9093	0.9517
	$3 \times 10^3$	$2.308 \times 10^3$	$2.721 \times 10^3$	1.179	0.7693	0.8640
	$5 \times 10^3$	$3.333 \times 10^3$	$4.262 \times 10^3$	1.278	0.6668	0.7869
	$7 \times 10^3$	$4.112 \times 10^3$	$5.617 \times 10^3$	1.364	0.5883	0.7192
	$1 \times 10^4$	$5.000 \times 10^3$	$7.358 \times 10^3$	1.471	0.5001	0.6521
	$3 \times 10^4$	$7.501 \times 10^3$	$1.367 \times 10^4$	1.822	0.2500	0.3167
	$5 \times 10^4$	$8.354 \times 10^3$	$1.603 \times 10^4$	1.923	0.1667	0.1987
	$7 \times 10^4$	$8.751 \times 10^3$	$1.715 \times 10^4$	1.959	0.1250	0.1227
$1 \times 10^5$	$9.092 \times 10^3$	$1.800 \times 10^4$	1.980	0.0909	0.1000	
$3 \times 10^5$	$9.678 \times 10^3$	$1.933 \times 10^4$	1.998	0.0323	0.0333	
$5 \times 10^5$	$9.805 \times 10^3$	$1.960 \times 10^4$	1.999	0.0196	0.0200	
$7 \times 10^5$	$9.860 \times 10^3$	$1.972 \times 10^4$	1.999	0.0141	0.0143	
$1 \times 10^6$	$9.902 \times 10^3$	$1.980 \times 10^4$	2.000	0.0099	0.0100	
$1 \times 10^{-3}$	1	1.541	1.946	1.263	0.9995	0.9995
	3	2.858	3.744	1.310	0.9981	0.9986
	5	4.455	5.566	1.255	0.9966	0.9977
	7	6.191	7.433	1.201	0.9948	0.9968
	10	9.003	10.29	1.143	0.9920	0.9954
	30	28.24	29.82	1.056	0.9728	0.9856
	50	46.80	49.27	1.053	0.9542	0.9758
	70	64.67	68.48	1.059	0.9363	0.9662
	$1 \times 10^2$	90.25	96.84	1.073	0.9107	0.9521
	$3 \times 10^2$	$2.306 \times 10^2$	$2.723 \times 10^2$	1.181	0.7704	0.8643
	$5 \times 10^2$	$3.334 \times 10^2$	$4.264 \times 10^2$	1.279	0.6676	0.7873
	$7 \times 10^2$	$4.121 \times 10^2$	$5.620 \times 10^2$	1.364	0.5889	0.7195
	$1 \times 10^3$	$5.005 \times 10^2$	$7.362 \times 10^2$	1.471	0.5005	0.6324
	$3 \times 10^3$	$7.509 \times 10^2$	$1.367 \times 10^3$	1.821	0.2501	0.3168
	$5 \times 10^3$	$8.343 \times 10^2$	$1.604 \times 10^3$	1.922	0.1667	0.1987
	$7 \times 10^3$	$8.760 \times 10^2$	$1.716 \times 10^3$	1.958	0.1250	0.1427
$1 \times 10^4$	$9.101 \times 10^2$	$1.801 \times 10^3$	1.979	0.0909	0.1000	
$3 \times 10^4$	$9.687 \times 10^2$	$1.934 \times 10^3$	1.997	0.0323	0.0333	
$5 \times 10^4$	$9.813 \times 10^2$	$1.961 \times 10^3$	1.998	0.0196	0.0200	

续表 1

$b$	$\alpha$	$\bar{P}_n$	$\bar{P}_w$	$\bar{P}_w/\bar{P}_n$	$\bar{f}$	$f_w^*$
$1 \times 10^{-3}$	$7 \times 10^4$	$9.869 \times 10^2$	$1.972 \times 10^3$	1.999	0.0141	0.0143
	$1 \times 10^5$	$9.911 \times 10^2$	$1.981 \times 10^3$	1.999	0.0099	0.0100
	$3 \times 10^5$	$9.977 \times 10^2$	$1.994 \times 10^3$	1.999	0.0033	0.0033
	$5 \times 10^5$	$9.990 \times 10^2$	$1.997 \times 10^3$	1.999	0.0020	0.0020
	$7 \times 10^5$	$9.996 \times 10^2$	$1.998 \times 10^3$	1.999	0.0014	0.0014
	$1 \times 10^6$	$1.000 \times 10^3$	$1.999 \times 10^3$	1.999	0.0010	0.0010
$1 \times 10^{-1}$	1	1.559	1.942	1.262	0.9946	.99530
	3	2.828	3.718	1.315	0.9817	0.9864
	5	4.332	5.498	1.269	0.9667	0.9775
	7	5.959	7.302	1.225	0.9504	0.9685
	10	8.466	10.03	1.185	0.9253	0.9549
	30	22.87	27.46	1.200	0.7812	0.8677
	50	33.43	42.92	1.284	0.6757	0.7904
	70	41.48	56.55	1.363	0.5952	0.7223
	$1 \times 10^2$	50.49	74.05	1.467	0.5051	0.6347
	$3 \times 10^2$	75.87	$1.375 \times 10^2$	1.812	0.2513	0.3176
	$5 \times 10^2$	84.28	$1.612 \times 10^2$	1.926	0.1672	0.1990
	$7 \times 10^2$	88.47	$1.724 \times 10^2$	1.949	0.1253	0.1429
	$1 \times 10^3$	91.89	$1.810 \times 10^2$	1.969	0.0911	0.1001
	$3 \times 10^3$	97.77	$1.943 \times 10^2$	1.988	0.0323	0.0333
	$5 \times 10^3$	99.04	$1.970 \times 10^2$	1.989	0.0196	0.0200
	$7 \times 10^3$	99.59	$1.981 \times 10^2$	1.990	0.0141	0.0143
	$1 \times 10^4$	$1.000 \times 10^2$	$1.990 \times 10^2$	1.990	0.0099	0.0100
	$3 \times 10^4$	$1.007 \times 10^2$	$2.003 \times 10^2$	1.990	0.0033	0.0033
	$5 \times 10^4$	$1.008 \times 10^2$	$2.006 \times 10^2$	1.990	0.0020	0.0020
	$7 \times 10^4$	$1.009 \times 10^2$	$2.007 \times 10^2$	1.990	0.0014	0.0014
	$1 \times 10^5$	$1.009 \times 10^2$	$2.008 \times 10^2$	1.990	0.0010	0.0010
	$3 \times 10^5$	$1.010 \times 10^2$	$2.009 \times 10^2$	1.990	0.0003	0.0003
	$5 \times 10^5$	$1.010 \times 10^2$	$2.010 \times 10^2$	1.990	0.0002	0.0002
	$7 \times 10^5$	$1.010 \times 10^2$	$2.010 \times 10^2$	1.990	0.0001	0.0001
$1 \times 10^6$	$1.010 \times 10^2$	$2.010 \times 10^2$	1.990	0.0001	0.0001	

$$f_w^* = \frac{\sum_{n=1}^{\infty} N'_n}{\sum_{n=1}^{\infty} N_n^* + \sum_{n=1}^{\infty} N'_n} = \frac{aba - b(1 - e^{-a})}{(a-b)(1 - e^{-a}) + aba} \quad (34)$$

在实验中,不同官能度聚合物的重量分数显然更容易测定,它们的表达式分别如下:

$$f_w^* = \frac{a\{a(1 - e^{-ba}) - b(1 + b - a)(1 - e^{-aa})\}}{b(a-b)\{a(1 + b)\alpha - (1 + b - a)(1 - e^{-aa})\}} \quad (35)$$

$$f_w = 1 - f_w^* \quad (36)$$

根据 Law<sup>[11]</sup> 的另一定义,所谓官能度,就是聚合物分子上可反应活性基的数目。对于本文所处理的反应体系,因为只有官能度为零与 1 的两种聚合物,故其平均官能度  $\bar{f}$  与  $f_w^*$  雷

同。当  $a = 0.5$ ,  $b$  分别为 0.0001、0.001 及 0.01 时, 若  $\alpha$  取不同的数值,  $\bar{P}_n$ 、 $\bar{P}_w$ 、 $\bar{P}_w/\bar{P}_n$ 、 $f_n^*$  ( $=f$ ) 以及  $f_w^*$  的数值计算结果列于表 1。从表 1 和图 1、图 2 不难看出: 当  $\alpha$  不断增大, 数均和重均聚合度就趋近于一定的极限, 其数值分别为  $1 + \frac{1}{b}$  和  $1 + \frac{2}{b}$ 。因此, 当有单体链转移反应存在时, 活性聚合产物的多分散系数介于 1 和 2 之间。这一结论还将在后面进一步加以论证。从表 1 还可看到: 随着  $\alpha$  值的增大, 体系中活性链的克分子分数和重量分数不断减少。这是因为伴随着反应的进行, 体系中死聚物的分子不断增加, 而活性聚合物分子的总数始终不变。

### 五、参变数 $\alpha$ 的确定和极限聚合度

在上面求得的一系列公式中, 都牵涉到参变数  $\alpha$ 。当我们运用这些公式来作实际计算时, 首先就应该根据初始条件和实验中可测定的物理量确定  $\alpha$  的数值。 $\alpha$  与单体转化率  $x$  有关, 两者之间的关系如下:

$$x = \frac{I_0}{aM_0} \{a(1+b)\alpha - (1+b-a)(1 - e^{-\alpha})\} \quad (37)$$

上式可由 (11) 得到。单体转化率容易在实验中测定, 再对 (37) 作数值解, 就可求得相应的  $\alpha$  的数值。图 3 代表当引发剂和单体的加料比不同时  $x$  与  $\alpha$  的关系。图 4 则为不同  $a$  值时的  $x$  与  $\alpha$  的关系曲线。

若链引发反应业已定量完成, 亦即  $I \rightarrow 0$ , 由 (12) 可知, 此时  $e^{-\alpha} \rightarrow 0$ , 于是 (43) 简化为:

$$\alpha = \frac{M_0 x}{I_0(1+b)} + \frac{1+b-a}{a(1+b)} \quad (38)$$

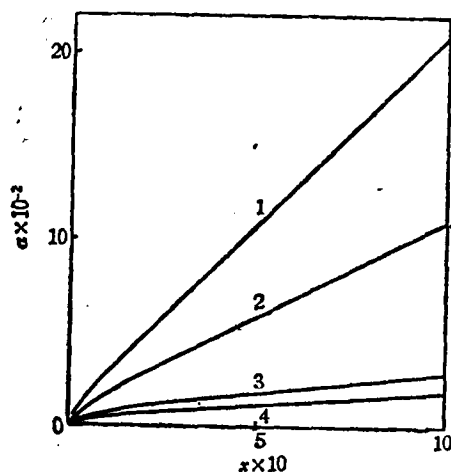


图 3  $x$  与  $\alpha$  的关系

$$a = 0.01 \quad b = 0.0001$$

1.  $I_0/M_0 = 5 \times 10^{-4}$ , 2.  $I_0/M_0 = 1 \times 10^{-3}$ ,  
3.  $I_0/M_0 = 5 \times 10^{-4}$ , 4.  $I_0/M_0 = 1 \times 10^{-2}$

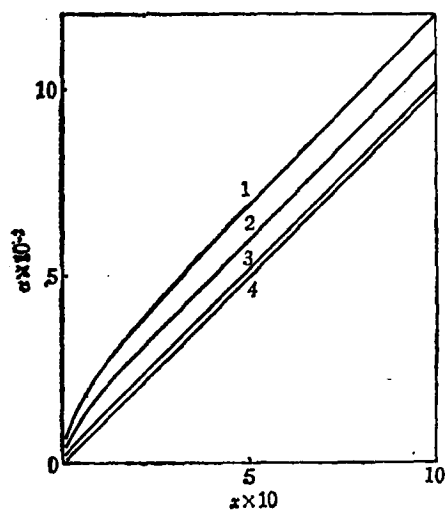


图 4  $x$  与  $\alpha$  的关系

$$b = 0.0001 \quad I_0/M_0 = 0.001$$

1.  $a = 0.005$ , 2.  $a = 0.010$ ,  
3.  $a = 0.050$ , 4.  $a = 0.100$

这时  $\alpha$  与  $x$  成线性关系。若把 (38) 代入 (31), 还可得到链引发反应定量完成后的数均分子量为:

$$\bar{P}_n = \frac{1+b}{b + I_0/xM_0} \quad (39)$$

如果进一步假定单体转化率达到 100%, 则 (39) 简化为

$$\bar{P}_n(x=1) = \frac{1+b}{b + I_0/M_0} \quad (40)$$

从上式可以看到: 若单体和引发剂的加料配比 ( $M_0/I_0$ ) 不断增大, 则单体耗尽后产物的数均分子量随之增大, 但当 ( $M_0/I_0$ )  $\gg \frac{1}{b}$  时, (40) 就趋近于它的极大值:

$$\bar{P}_n(\max) = 1 + \frac{1}{b} = (k_p + k_t)/k_t \quad (41)$$

显然, 当有单体链转移反应存在时, 活性聚合产物的数均聚合度不可能超过  $(k_p + k_t)/k_t$ , 例如  $k_p/k_t = 1000$  时,  $\bar{P}_n \leq 1001$ ; 而在  $k_p = k_t$  的情况下, 则  $\bar{P}_n \leq 2$ 。这显然是十分合理的结论。

通过类似的处理, 还可证明:

$$\bar{P}_w \leq \frac{2k_p + k_t}{k_t} \quad (42)$$

于是  $1 < \bar{P}_w/\bar{P}_n < 2$ 。这些推论都和前面数值计算的结果一致。

## 六、和 Nanda 分布的比较

Nanda 等曾对活性聚合中的单体链转移反应作过很多研究<sup>[5,6]</sup>。他们的反应动力学方程和 (1)–(5) 雷同, 而引用的参数则和本文的  $a$ 、 $b$ 、 $\alpha$  之间存在下列关系:  $\mu = a/(1+b)$ ,  $\tau = (1+b)\alpha$ ,  $\sigma = b/(1+b)$ ,  $\lambda = 1/(1+b)$ 。将上列关系代入 (15a), 就可证明此式与 Nanda 的活性链分布函数一致<sup>[5,6]</sup>。本文的 (17) 式, 即死聚物的分子量分布函数, 则比 Nanda<sup>[3]</sup> 的相应公式简单。(17) 是三项之和, 其中两项分别是不完全 Gamma 函数乘上一个代数式的因子, 第三项则可写成简单的 Poisson 分布概率函数及其系数的乘积。通过查表不难对此式进行数值计算。Nanda<sup>[3]</sup> 的相应公式是两个无穷数列之和, 而数列中的每一项都包含着一个不同的不完全 Gamma 函数, 因此很难在实际中应用, 即使用电子计算机进行计算, 也会引入更大的舍入误差。此外, (15a) 和 (17) 可以集项, 这就使全部聚合物的分子量分布函数也具有简洁的形式。

不久前, Nanda 等<sup>[6]</sup>也曾将他们的复杂公式化简。若将他们的公式用我们的符号表达, 并经过整理, 就可得到:

$$\begin{aligned} N'_n(\text{Nanda}) = I_0 b e^{-(1+b)\alpha} & \left\{ \left[ b \left( \alpha - \frac{n}{1+b} \right) \right] (1+b)^{-n} \sum_{i=n}^{\infty} \frac{[(1+b)\alpha]^i}{i!} \right. \\ & + \frac{a-b}{a} \left[ \frac{1}{(1+b)^n} - \frac{1}{(1+b-a)^n} \right] \sum_{i=n}^{\infty} \frac{[(1+b-a)\alpha]^i}{i!} + \frac{b\alpha^n}{(1+b)(n-1)!} \left. \right\} \\ & + \frac{I_0 b (a-b)}{a} \left[ \frac{1}{(1+b-a)^n} - \frac{e^{-\alpha a}}{(1+b)^n} \right] \quad (43) \end{aligned}$$

上式和(17)不一致。前已指出,本文的反应动力学微分方程和 Nanda 的雷同,而(10)的一般解是唯一的,因此(17)和(43)必有一个是错误的。孰为正确,不难检验。将(17)代入(10)进行验算,证明此式无误。再将(43)代入(10),验算结果表明:方程左右两端相等的条件不能得到满足。因此 Nanda 的关于死聚物的分子量分布函数不能被认为是正确的。

## 七、瞬时引发的情况

在本文所处理的聚合反应体系中,如果链引发反应瞬时完成,亦即  $a \rightarrow \infty$ , 则前面求得的分子量分布函数就变得没有意义。故对这种情况我们必须另作处理。这方面的工作过去已有很多报导<sup>[7-10]</sup>,但结果往往互不一致,有待澄清。因为链引发反应瞬时完成,所以反应动力学微分方程如下:

$$dN_1^*/dt = -k_p N_1^* M - k_t N_1^* M + k_i M \sum_n N_n^* \quad (44)$$

$$dN_n^*/dt = k_p N_{n-1}^* M - k_p N_n^* M - k_t N_n^* M \quad n \geq 2 \quad (45)$$

$$dN_n'/dt = k_t N_n^* M \quad (46)$$

其初始条件为:  $N_1^*|_{t=0} = I_0$ ,  $N_n^*|_{t=0} = N_n'|_{t=0} = 0$ 。解上列微分方程组,不难得到:

$$N_n^* = I_0 e^{-(1+b)\alpha} \left\{ \frac{\alpha^{n-1}}{(n-1)!} + \frac{b}{(1+b)^n} \sum_{i=n}^{\infty} \frac{[(1+b)\alpha]^i}{i!} \right\} \quad (47)$$

$$N_n' = I_0 b e^{-(1+b)\alpha} \left\{ \frac{b\alpha^n}{(1+b)(n-1)!} + \left[ 1 + b \left( \alpha - \frac{n}{1+b} \right) \right] (1+b)^{-n} \right. \\ \left. \times \sum_{i=n}^{\infty} \frac{[(1+b)\alpha]^i}{i!} \right\} \quad (48)$$

$$N_n = I_0 e^{-(1+b)\alpha} \left\{ [1 + b(1+b\alpha)] \frac{\alpha^{n-1}}{(1+b)(n-1)!} \right. \\ \left. + b \left[ 2 + b \left( \alpha - \frac{n}{1+b} \right) \right] (1+b)^{-n} \sum_{i=n}^{\infty} \frac{[(1+b)\alpha]^i}{i!} \right\} \quad (49)$$

上面三个公式也可表达成积分的形式,即用不完全 Gamma 函数代替求和(从略)。反应产物的数均和重均聚合度分别为:

$$\bar{P}_n = 1 + \frac{\alpha}{1+b\alpha} \quad (50)$$

$$\bar{P}_w = \frac{1 + \left( b + 3 + \frac{2}{b} \right) \alpha - \frac{2}{b^2} (1 - e^{-b\alpha})}{1 + (1+b)\alpha} \quad (51)$$

活性链的数量分数和重量分数分别如下:

$$f_n^* = \frac{1}{1+b\alpha} \quad (52)$$

$$f_w^* = \frac{b + (1 - e^{-b\alpha})}{b\{1 + (1+b)\alpha\}} \quad (53)$$

死聚物的数量分数和重量分数不是独立的,可以表达为:  $f_n' = 1 - f_n^*$ ,  $f_w' = 1 - f_w^*$ 。平

均官能度  $\bar{f}$  与  $f_n^*$  相等。参变数  $\alpha$  可由下式确定:

$$x = \frac{I_0}{M_0} \{1 + (1 + b)\alpha\} \quad (54)$$

上面得到的活性链分布函数, 即 (47), 经过适当的变换就与 Guyot<sup>[6]</sup> 和 Peebles<sup>[9]</sup> 的公式一致。至于死聚物的分子量分布函数, Peebles 已经指出了 Guyot 的错误, 但前者的公式又过于复杂, (48) 式则简单, 容易作数值计算。Litt 等<sup>[7]</sup> 也曾用几率方法处理过活性聚合中的单体链转移问题(瞬时引发), 但其结果与反应动力学方程的解不一致, 因此不能认为该作者的分子量分布函数是正确的。

## 八、Бреслер 分布的简化

Бреслер 等<sup>[1]</sup> 在处理活性聚合中的单体链转移问题时, 采用了略为不同的反应机构, 其动力学微分方程如下:

$$dI/dt = -k_i M I + k_t M \sum_n N_n^* \quad (55)$$

$$dN_1^*/dt = k_i M I - k_p M N_1^* - k_t M N_1^* \quad (56)$$

$$dN_n^*/dt = k_p M N_{n-1}^* - k_p M N_n^* - k_t M N_n^* \quad n \geq 2 \quad (57)$$

$$dN_n'/dt = k_t M N_n^* \quad (58)$$

初始条件为:  $I|_{t=0} = I_0$ ,  $N_n^*|_{t=0} = N_n'|_{t=0} = 0$ 。解 (55)–(58) 得:

$$I = \frac{I_0}{a+b} \{b + a e^{-(a+b)\alpha}\} \quad (59)$$

$$N_n^* = \frac{I_0 a}{a+b} e^{-(1+b)\alpha} \left\{ \frac{b}{(1+b)^n} \sum_{i=n}^{\infty} \frac{[(1+b)\alpha]^i}{i!} + \frac{a}{(1-a)^n} \sum_{i=n}^{\infty} \frac{[(1-a)\alpha]^i}{i!} \right\} \quad (60)$$

$$N_n' = \frac{I_0 a b}{a+b} e^{-(1+b)\alpha} \left\{ \left[ b \left( \alpha - \frac{n}{1+b} \right) + \frac{a}{a+b} \right] (1+b)^{-n} \sum_{i=n}^{\infty} \frac{[(1+b)\alpha]^i}{i!} + \frac{b\alpha^n}{(1+b)(n-1)!} - \frac{a}{(a+b)(1-a)^n} \sum_{i=n}^{\infty} \frac{[(1-a)\alpha]^i}{i!} \right\} \quad (61)$$

$$N_n = \frac{I_0 a}{a+b} e^{-(1+b)\alpha} \left\{ \frac{b}{(1+b)^n} \left[ b \left( \alpha - \frac{n}{1+b} \right) + \frac{2a+b}{a+b} \right] \sum_{i=n}^{\infty} \frac{[(1+b)\alpha]^i}{i!} + \frac{b^2\alpha^n}{(1+b)(n-1)!} + \frac{a^2}{(a+b)(1-a)^n} \sum_{i=n}^{\infty} \frac{[(1-a)\alpha]^i}{i!} \right\} \quad (62)$$

分布函数的积分形式从略。产物的数均和重均聚合度分别为:

$$\bar{P}_n = \frac{(1+b)\alpha + \frac{(1-a)(a+2b)}{a(a+b)} (1 - e^{-(a+b)\alpha})}{b\alpha + \frac{a}{a+b} (1 - e^{-(a+b)\alpha})} \quad (63)$$

$$\bar{P}_w = \frac{\left(b + 3 + \frac{2}{b}\right)\alpha - \frac{2}{b} \left(\frac{1}{b} + \frac{1}{a}\right) (1 - e^{-b\alpha}) + \frac{(1-a)(2-a)}{a(a+b)} (1 - e^{-(a+b)\alpha})}{(1+b)\alpha + \frac{(1-a)(a+2b)}{a(a+b)} (1 - e^{-(a+b)\alpha})} \quad (64)$$

活性链的数量分数和重量分数分别为:

$$f_n^* = \frac{(a+b)(1-e^{-(a+b)\alpha})}{b(a+b)\alpha + a(1-e^{-(a+b)\alpha})} \quad (65)$$

$$f_w^* = \frac{\left(\frac{1}{b} + \frac{1}{a}\right)(1-e^{-b\alpha}) + \left(1 - \frac{1}{a}\right)(1-e^{-(a+b)\alpha})}{(1+b)\alpha + \frac{(1-a)(a+2b)}{a(a+b)}(1-e^{-(a+b)\alpha})} \quad (66)$$

死聚物的数量分数和重量分数仍然为  $f_n' = 1 - f_n^*$ ,  $f_w' = 1 - f_w^*$ . 单体转化率与  $\alpha$  的关系如下:

$$x = \frac{aI_0}{(a+b)M_0} \left\{ (1+b)\alpha + \frac{(1-a)(a+2b)}{a(a+b)}(1-e^{-(a+b)\alpha}) \right\} \quad (67)$$

如果不考虑邻位链节的影响,在单体链转移反应中重新生成的活性中心就应具有与其他活性链相同的反应活性,故 Kyner<sup>[2]</sup> 和 Nanda<sup>[3]</sup> 的反应机构更为合理. 但 Бреслер<sup>[1]</sup> 的反应机构也可能在某些条件下适用,所以上面我们重新处理了他们的反应动力学微分方程,简化了分子量分布函数,并求得了官能度分布和平均聚合度等物理量的解析式.

## 九、近似公式

本文求得的各种分子量分布函数都牵涉到不完全 Gamma 函数,其数值计算可以查表<sup>[15]</sup>,然而当聚合物的聚合度很大时,在常用的数理统计表中就查不到所需的数值.此时,我们可以进行近似计算.我们知道:不完全 Gamma 函数的展开式的通项就是 Poisson 分布概率函数.不难证明,Poisson 分布的概率函数和正态分布的密度函数非常接近,如果经过一些可允许的近似,就能把前者转化为后者<sup>[15]</sup>.然后再用积分代替求和,就可把有关的不完全 Gamma 函数变换为下列公式(附录):

$$\Gamma_{(1+b)\alpha}(n) = 1 - \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\frac{n-(1+b)\alpha}{\sqrt{(1+b)\alpha}}} e^{-\frac{y^2}{2}} dy \quad (68)$$

$$\Gamma_{(1+b-a)\alpha}(n) = 1 - \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\frac{n-(1+b-a)\alpha}{\sqrt{(1+b-a)\alpha}}} e^{-\frac{y^2}{2}} dy \quad (69)$$

$$\Gamma_{(1-a)\alpha}(n) = 1 - \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\frac{n-(1-a)\alpha}{\sqrt{(1-a)\alpha}}} e^{-\frac{y^2}{2}} dy \quad (70)$$

Peebles<sup>[9]</sup> 的近似计算方法与本文类似. Nanda<sup>[6]</sup> 亦曾提出过一种对不完全 Gamma 函数进行近似计算的方法,并列表与 Peebles<sup>[9]</sup> 的计算结果比较,但两者都不是精确的数值解.从附录可以看出:当  $n$  较大时,作(68)–(70)的变换几乎不引进有实际意义的误差.高聚物的聚合度一般较大,我们也只有在聚合度较大时才需要作近似计算,所以(68)–(70)不失为相应不完全 Gamma 函数的近似公式.只要将它们分别代入有关的分子量分布函数,就可得到后者的近似式,从而给数值计算带来很大的方便.

### 附录

$$\Gamma_\nu(n) = \sum_{i=n}^{\infty} \frac{\nu^i e^{-\nu}}{i!} \quad (A.1)$$

上式的通项为:

$$S_i = \frac{\nu^i e^{-\nu}}{i!} \quad (\text{A.2})$$

应用 Stirling 公式

$$i! = \sqrt{2\pi i} \left(\frac{i}{e}\right)^i$$

再令  $i = \nu + x$ , 代入 (A.2), 可得:

$$S(x) = e^{-\nu} \frac{1}{\sqrt{2\pi(\nu+x)}} \left(\frac{\nu}{\nu+x}\right)^{\nu+x} e^{\nu+x} \quad (\text{A.3})$$

其中

$$\left(\frac{\nu}{\nu+x}\right)^{\nu+x} = \frac{1}{\left(1+\frac{x}{\nu}\right)^{\nu+x}}$$

$$\text{又} \quad \ln\left(1+\frac{x}{\nu}\right)^{\nu+x} = (\nu+x)\ln\left(1+\frac{x}{\nu}\right) \doteq x + \frac{x^2}{2\nu}$$

上式的近似是可以允许的。因为 Poisson 分布概率函数仅在数学期望值  $\nu$  附近有值, 故  $x \ll \nu$ ,  $\frac{x}{\nu} \ll 1$ ,  $\ln\left(1+\frac{x}{\nu}\right)$  可按 Taylor 级数展开。忽略  $\left(\frac{x}{\nu}\right)^3$  以后的项, 就得到上式。于是:

$$\left(\frac{\nu}{\nu+x}\right)^{\nu+x} = e^{-\left(x+\frac{x^2}{2\nu}\right)}$$

将上式代入 (A.3), 则得:

$$S(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\nu}} e^{-\frac{x^2}{2\nu}} \quad (\text{A.4})$$

这就是正态分布的密度函数。再将 (A.4) 代入 (A.1), 并以积分代替求和, 就得到:

$$\begin{aligned} \Gamma_\nu(n) &= \sum_{x>(n-\nu)} S(x) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\nu}} \int_{(n-\nu)}^{\infty} e^{-\frac{x^2}{2\nu}} dx \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{\left(\frac{n-\nu}{\sqrt{\nu}}\right)}^{\infty} e^{-\frac{y^2}{2}} dy \\ &= 1 - \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\left(\frac{n-\nu}{\sqrt{\nu}}\right)} e^{-\frac{y^2}{2}} dy \end{aligned}$$

若令  $\nu = (1+b)\alpha$ , 就可得到 (68), 同理可得 (69) 和 (74)。

### 参 考 文 献

- [1] Бреслер, С. Е., и др., *Жур. Тех. Физ.*, **28**, 114 (1958).
- [2] Kumer, W. T. et al., *J. Chem. Phys.*, **30**, 363 (1959).
- [3] Nanda, V. S., *Trans. Faraday Soc.*, **60**, 949 (1964).
- [4] Jain, S. C. and Nanda, V. S., *Indian J. Chem.*, **13**(6), 614 (1975).

- [ 5 ] Jain, S. C. and Nanda, V. S., *Eur. Polym. J.*, 13(2), 137 (1977).  
[ 6 ] Jain, S. C. and Nanda, V. S., *J. Polym. Sci.*, B8(12), 843 (1970).  
[ 7 ] Litt, M. L. and Szwarc, M., *J. Polym. Sci.*, 42, 159 (1960).  
[ 8 ] Guyot, A., *J. Polym. Sci.*, B6, 123 (1968).  
[ 9 ] Peebles, L. H., *J. Polym. Sci.*, B7, 75 (1969).  
[10] Ludwig, L. B., et al., *Makromol. Chem.*, 177, 1097 (1976).  
[11] Law R. D., *J. Polym. Sci.*, A-1(9), 589 (1971).  
[12] Pepper D. C., et al., *Eur. Polym. J.*, 1(1), 41 (1965).  
[13] 中国科学院数学研究所概率统计室, 常用数理统计表(科学出版社, 北京, 1974).  
[14] 顾德岳, 高分子通讯, 1979 (3), 160.  
[15] 唐敖庆、沈家骝等, 高分子反应统计理论, 待出版.

## THE MONOMER TRANSFER IN LIVING POLYMERIZATION

Yan De-yue

(Shanghai Chemical Engineering Institute)

### ABSTRACT

The problem of monomer transfer in living polymerization has been retreated theoretically according to Nanda's, Peebles's and Bresler's kinetic schemes respectively. The molecular weight distribution functions obtained are considerably simpler than that of the above authors, and are convenient to utilize. For the reaction system involved in this paper, the functionality distribution and the average functionality which have been proposed recently in literature were studied theoretically.